

TRIMERIZATION OF ETHYLENE

Publication number: JP9020693

Publication date: 1997-01-21

Inventor: MONOI HISASHI; TORIGOE HIDENOBU; FUSHIMI
MASAKI; YAMAMOTO MASAKAZU

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- international: **B01J31/22; C07B61/00; C07C2/26; C07C11/107;
C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00;
C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;
C07C11/107; B01J31/22; C07C2/26**

- European:

Application number: JP19950170949 19950706

Priority number(s): JP19950170949 19950706

Report a data error here

Abstract of JP9020693

PROBLEM TO BE SOLVED: To selectively, efficiently and industrially advantageously obtain highly purified 1-hexene by using a catalyst composed of a chromium salt, an inorganic oxide solid, a metallic amide, an alumoxane and an electron donor. **SOLUTION:** (A) A solid component obtained by suspending (i) a chromium salt (preferably a chromium halide) and (ii) an inorganic oxide solid in an ether solvent and treating with (iii) a metallic amide, (B) an alumoxane and (C) an electron donor compound are used as a catalyst. Preferably, a solid catalyst obtained by using the component obtained by treating the component A with the component B and the component C, or further, a solid catalyst obtained by treating the component with the component C are used to obtain the objective trimer. Furthermore, preferably the component (iii) is a bis(trialkyl)amide salt or a bis(trialkylsilyl)amide salt, the component B is a polyalkylalumoxane and the component C is a compound having more than two ether bonds existing through more than one atom and expressed by the formula, etc., or a cyclic ether (e.g.; tetrahydrofuran).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20693

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/107		9546-4H	C 0 7 C 11/107	
B 0 1 J 31/22			B 0 1 J 31/22	X
C 0 7 C 2/26		9546-4H	C 0 7 C 2/26	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-170949

(22) 出願日 平成7年(1995)7月6日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 物井 尚志

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内

(72) 発明者 烏越 秀信

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内

(72) 発明者 伏見 正樹

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【構成】 クロム塩、無機酸化物固体、金属アミド、アルモキサンおよび電子供与体化合物から成る触媒を用いることを特徴とするエチレンの三量化方法。

【効果】 本発明の触媒を用いることで、純度の高い1-ヘキセンを選択的に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム塩と無機酸化物固体をエーテル溶媒に懸濁させた後、金属アミドで処理して得られる固体成分およびアルモキサン、電子供与体化合物を触媒として用いることを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項2】 請求項1に記載の固体成分をアルモキサンで処理して得られる固体触媒成分および電子供与体化合物を用いる請求項1記載のエチレンの三量化方法。

【請求項3】 請求項2に記載の固体触媒成分を電子供与体化合物で処理して得られる固体触媒を用いる請求項2記載のエチレンの三量化方法。

【請求項4】 クロム塩がハロゲン化クロムである請求項1ないし3のいずれかに記載のエチレンの三量化方法。

【請求項5】 金属アミドがアルカリ金属アミド塩、アルカリ土類金属アミド塩、シリルアミド塩である請求項1ないし4のいずれかに記載のエチレンの三量化方法。

【請求項6】 金属アミドがビス(トリアルキル)アミド塩またはビス(トリアルキルシリル)アミド塩である請求項1ないし5のいずれかに記載のエチレンの三量化方法。

【請求項7】 アルモキサンがポリアルキルアルモキサンである請求項1ないし6のいずれかに記載のエチレンの三量化方法。

【請求項8】 電子供与体化合物が一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物である請求項1ないし7のいずれかに記載のエチレンの三量化方法。

【請求項9】 電子供与体化合物が環状エーテルである請求項1ないし7のいずれかに記載のエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、クロム塩、無機酸化物固体、金属アミド、アルモキサンおよび電子供与体化合物から成る触媒を用いて、純度の高い1-ヘキセンを選択的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレンの三量化により1-ヘキセンを製造する方法に関してはすでにいくつかの提案がある。例えば、特公平4-66457ではクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、ポリヒドロカルビルニウムオキシド、ドナー配位子から成る触媒により、エチレンから1-ヘキセンを製造する方法が記載されている。しかしながらこの方法では、触媒の活性が低く、多量のポリエチレンが副生してしまうという問題があった。また、特開平3-115406、3-128904ではクロム塩、金属トリド、電子供与体化合物、無機酸化物固体から成る触媒によりエチレンから1

-ヘキセンを製造する方法が記載されている。しかしながらこの方法では、触媒調製操作が煩雑な上に、活性が低く、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度が低いという問題があった。また、特開平6-145241、6-157654、6-157655、6-6263822にはクロム-ピリル結合を含むクロム化合物とアルキルアルミニウムから成る触媒によりエチレンから1-ヘキセンを製造する方法が記載されている。しかしながらこの方法では活性が低く、触媒の取り扱いはおよび反応器への触媒の導入を行い易くするために、無機酸化物固体に担持すると多量のポリエチレンが副生してしまうという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点が改良されて、純度の高い1-ヘキセンを選択的に製造する方法を提案することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、クロム塩、無機酸化物固体、金属アミド、アルモキサンおよび電子供与体化合物を触媒として用いることを特徴とするエチレンの三量化方法によって前記課題を解決した。

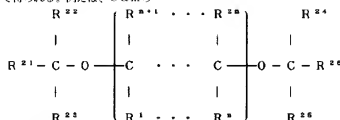
【0005】 以下、本発明を具体的に説明する。本発明に用いるクロム塩としては、塩化第一クロム、塩化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロムなどのようなハロゲン化クロムが挙げられ、なかでも塩化第一クロムまたは塩化第二クロムが好ましい。

【0006】 無機酸化物固体としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、リン酸アルミニウムなどが挙げられる。無機酸化物固体は、使用される前に予め、吸着した水分を除去しておくことが望ましい。無機酸化物固体の乾燥は、通常モレキュラーシープ流過で乾燥した窒素ガス気流下で、温度100〜900℃の範囲、30分〜10時間の範囲から任意に選択して行われる。充分量の窒素ガスによる、固体の流動状態で乾燥させることが好ましい。

【0007】 金属アミドとしては、一級および/または二級アミンまたは一級および/または二級シリルアミンとアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属とを反応させて得られる任意の金属アミドで良い。金属アミドの炭化水素部分には2から50の炭素原子が含まれ、直鎖または分岐鎖、環式または非環式、芳香族または脂肪族の炭化水素基から成る。例として、リチウムジメチルアミド、ナトリウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、ナトリウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド、ナトリウムジシクロヘキシルアミド、リチウムジフェニルアミド、ナトリウムジ

フェニルアミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリエチルシリル)アミド、ナトリウムビス(トリエチルシリル)アミドなどが挙げられ、中でもリチウムジイソプロピルアミドのようなビス(トリアルキル)アミド塩またはリチウムビス(トリメチルシリル)アミドのようなビス(トリアルキルシリル)アミド塩が好ましい。

【0008】アルモキシランとしては、メチルアルモキシラン、エチルアルモキシラン、イソブチルアルモキシラン、ヘキシルアルモキシラン、クロロアルモキシランなどが挙げられ、中でもイソブチルアルモキシランのようなアルキルアルモキシランが好ましい。これらは公知の方法でトリアルキルアルミニウムの1当量あたり水0.5ないし1.2当量の比率で水または含水物質をトリアルキルアルミニウム化合物と反応させて得られる。例えば、Camra



(式中、nは1≦n≦10の整数であり、R¹〜R²⁶は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素、およびケイ素から選択される少なくとも一種の元素を有する置換基であり、任意のR¹〜R²⁶は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていても良い。)

【0010】このような一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物としては、例えばジメトキシメタン、1, 1-ジメトキシエタン、2, 2-ジメトキシプロパン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジグリコール、トリグリコール、2, 3-ジメトキシプロパン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパンなどが挙げられる。このような一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物は二種以上併用して用いることができる。

【0011】また、環状エーテルとしては例えばテトラ

(Makromol. Chem. 191, 1641 (1990))は冷却したトリアルキルアルミニウムのトルエン溶液に直接水を導入することによりアルキルアルモキシランを得ている。

【0009】電子供与体化合物としては、一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物または環状エーテルが挙げられる。一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物において、エーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素からなる群から選択される一種以上であり、原子数は1以上である。このような一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物としては、例えば下記式で示される化合物を挙げることができる。

【化1】

ヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロフラン、2, 2-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロピラン、2, 6-ジメチルテトラヒドロピラン、2, 2, 6, 6-テトラメチルテトラヒドロピランなどが挙げられる。このような環状エーテルは二種以上併用して用いることができる。

【0012】クロム塩と無機酸化物固体を懸濁させるのに用いるエーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどの脂肪族または脂環式エーテルが挙げられ、なかでもテトラヒドロフランが好ましい。無機酸化物固体に対するクロム塩の添加量は、クロム原子が無機酸化物固体に対して0.01〜1.0wt%、好ましくは0.1〜5wt%となるような量を添加する。この懸濁液に金属アミドを添加して反応を行わせるが、クロム塩と金属アミドのモル比は1:1〜1:10、好ましくは1:3〜1:6で行うことが好ましい。反応温度は-78℃〜溶媒の沸点、好ましくは-20℃〜50℃、また反応時間は10分〜24時間、好ましくは30分〜5時間である。この反応によりクロム原子が無機酸化物固体に担持される。反応後、溶媒により固体を分離し、さらにベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどのような不活性炭化水素で洗浄後、真空下で乾燥することにより

流動性の良い固体成分が得られる。

【0013】上記固体成分をアルモキサンで処理する場合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどのような不活性化炭化水素中で行う。固体成分中のクロム原子に対して、処理に用いるアルモキサン中のアルミニウム原子が、アルミニウム/クロム モル比＝1～1000、好ましくは5～100となるような量で処理を行うのが好ましい。反応温度は-78℃～溶媒の沸点、好ましくは-20℃～50℃で、また反応時間は10分～24時間、好ましくは30分～5時間である。処理後、溶媒を真空中で除去する方法、または迂迴によって分離する方法によって流動性の良い固体触媒成分が得られる。

【0014】上記固体触媒成分を電子供与体化合物で処理する場合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどのような不活性化炭化水素中で行う。固体成分中のクロム原子に対して、処理に用いる電子供与体化合物が、電子供与体化合物/クロム モル比＝0.001～100、好ましくは0.01～50となるような量で処理を行うのが好ましい。反応温度は-78℃～溶媒の沸点、好ましくは-20℃～50℃で、また反応時間は10分～24時間、好ましくは30分～5時間である。処理後、溶媒を真空中で除去する方法、または迂迴によって分離する方法によって流動性の良い固体触媒が得られる。

【0015】本発明の方法を実施するにあたり、エチレンの三量化方法としては溶媒を用いる液相反応あるいは気相反応などが可能である。液相反応で用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどの直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタンなどの鎖状塩素化炭化水素、およびクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素化芳香族炭化水素などが用いられる。これらの溶媒のうち、直鎖状または脂環式の飽和炭化水素が好ましい。また、1-ヘキセンそのものを溶媒として用いることもできる。エチレンの三量化反応の温度は通常0～250℃、好ましくは0～150℃であり、圧力は高圧ないし250 Kg/cm² であるが、100 Kg/cm² 以下で十分である。反応は回分式、連続式いずれでも実施できる。滞留時間は1分～20時間の範囲で行われる。また、反応時に水を共存させることもできる。

【0016】本発明の方法でエチレンの三量化を実施するにあたり、触媒の導入方法として、1) クロム塩、無機炭化物固体、金属アミドから成る固体成分、アルモキサンおよび電子供与体化合物をそれぞれ反応器に導入する方法、2) 上記固体成分をアルモキサンで処理して得

られた固体触媒成分および電子供与体化合物をそれぞれ反応器に導入する方法、3) 上記固体触媒成分を電子供与体化合物で処理して得られた固体触媒を反応器に導入する方法、いずれの方法を用いても純度の高い1-ヘキセンを選択的に製造することができる。1)～3) いずれの場合でも、無機炭化物固体に対するクロム原子の担持量は0.01～10 wt%、好ましくは0.1～5 wt%、クロム原子に対して導入または処理に用いるアルモキサン中のアルミニウム原子が、アルミニウム/クロム モル比＝1～1000、好ましくは5～100、クロム原子に対して導入または処理に用いる電子供与体化合物が、電子供与体化合物/クロム モル比＝0.001～100、好ましくは0.01～50、となるような量で実施される。本発明で得られる1-ヘキセンは、エチレンと1-ヘキセンの共重合体のようなオレフィン重合体製造時のモノマーとして、あるいは種々の有機化合物製造時の原料として用いることができる。以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0017】

【実施例】

実施例1

(1) 固体成分の調製
600℃で4時間焼成したDAVISON 952 グレードのシリカ3.2gにテトラヒドロフラン35mlを加えスラリーとした。このスラリーに無水塩化第二クロム9.7.5mg (0.62mmol)を添加した。40℃に加温後、Aldrich社製1.0mol/l リチウム(ビストリメチルシリル)アミドのヘキサン溶液3.72ml (3.72mmol)を添加した。40℃で1時間攪拌し塩化第二クロムが完全に消失したのを確認後、ガラスフィルターで濾過して固体を分離した。1.00mlのヘキサンで固体を洗浄後、真空中で溶媒を完全に除去して固体成分を得た。

(2) エチレンの三量化

1.5Lのオートクレーブにヘプタン600ml、上記固体成分0.2g、東ソー・アグゾ社製イソブチルアルモキサン1.2mol/l、ヘキサン溶液0.96ml、1,2-ジメチルキシエタン0.01mol/l、ヘプタン溶液0.96mlを順次仕込んだ。100℃に昇温後、水を3Kg/cm²、エチレンを30Kg/cm²順次導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表1に示す。ポリエチレンがほとんど副生せず、高い活性で純度の高い1-ヘキセンが選択的に得られた。

【0018】実施例2

(1) 固体触媒成分の調製

実施例1(1)で得られた固体成分2.0gにヘキサン35mlを加えスラリーとした。このスラリーに東ソー・アゾ社製イソブチルアルモキシンの1.2mol/lヘキサン溶液9.6mlを添加し、40℃で2時間攪拌した。真空中で溶媒を除去し、固体触媒成分を得た。

(2) エチレンの三量化

1. 5Lのオートクレーブにヘプタン600ml、上記固体触媒成分0.2g、1.2-ジメトキシエタンの0.01mol/lヘプタン溶液0.96mlを順次仕込んだ。100℃に昇温後、水を3K g/cm^2 、エチレンを30K g/cm^2 順次導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表1に示す。

【0019】実施例3

(1) 固体触媒の調製

実施例2(1)で得られた固体触媒成分2.0gにヘキサン35mlを加えスラリーとした。このスラリーに1.2-ジメトキシエタンの0.01mol/lヘプタン溶液9.6mlを添加し、40℃で2時間攪拌した。真空中で溶媒を除去し、固体触媒を得た。

(2) エチレンの三量化

1. 5Lのオートクレーブにヘプタン600ml、上記固体触媒0.2gを仕込んだ。100℃に昇温後、水を3K g/cm^2 、エチレンを30K g/cm^2 順次導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表1に示す。

【0020】実施例4

実施例1(2)において、電子供与体化合物をテトラヒドロフランとする以外は、全て実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0021】実施例5

実施例2(2)において、電子供与体化合物をテトラヒドロフランとする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0022】実施例6

実施例3(2)において、電子供与体化合物をテトラヒドロフランとする以外は、全て実施例3と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0023】実施例7

実施例1(1)の固体成分の調製において、無機酸化合物に対するクロム原子の担持量を0.5wt%とし、この固体成分を用いて実施例2(1)におけるイソブチルアルモキシンの添加量を4.8mlとする以外は、全

て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0024】実施例8

実施例2(1)において、イソブチルアルモキシンのアルミニウム原子がアルミニウム/クロム モル比=6.0とする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0025】実施例9

実施例2(2)において、1.2-ジメトキシエタン/クロム モル比=0.5とする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0026】実施例10

実施例5において、テトラヒドロフラン/クロム モル比=0.5とする以外は、全て実施例5と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0027】実施例11

実施例2(2)において、電子供与体化合物を1.4-ジオキサンとする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0028】実施例12

実施例2(2)において、電子供与体化合物を1.3-ジメトキシプロパンとする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0029】実施例13

実施例2(2)において、電子供与体化合物を2.2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパンとする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0030】実施例14

実施例2(1)において、アルモキシンの東ソー・アゾ社製メチルアルモキシンの1.2mol/lヘキサン溶液9.6mlを添加し、40℃で2時間攪拌した。真空中で溶媒を除去し、固体触媒を得た。

【0031】実施例15

実施例2(2)において、水を導入せず、エチレン圧を15K g/cm^2 とする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0032】実施例16

実施例2(2)において、水を導入せず、エチレン圧を15K g/cm^2 、反応温度を120℃とする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0033】実施例17

実施例2(2)において、水を導入せず、エチレン圧を7K g/cm^2 とする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0034】実施例18

実施例2(2)において、水を導入せず、エチレン圧を7K g/cm^2 、反応温度を120℃とする以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0035】実施例19

実施例10において、水素を導入せず、エチレン圧を7 kg/cm²、反応温度を120℃とする以外は、全て実施例10と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0036】比較例1

実施例1(1)において、クロム化合物として無水塩化第二クロムのかわりに等モルのSTRE M社製2-エチルヘキサン酸クロム(III)のヘキサン溶液、溶媒としてテトラヒドロフランのかわりにヘキサンを用いる以外は、全て実施例1(1)と同様に調製を行い、固体成分を得た。この固体成分を用いて実施例2(1)に従い固体触媒成分を調製し、実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。ポリエチレンが多量に副生し、1-ヘキシンの活性、純度ともに低い結果となった。

【0037】比較例2

(1)クロム錯体の調製

水素化ナトリウム0.79gにテトラヒドロフラン15mlを加え、これにテトラヒドロフラン5mlに溶解したビロール1.0mlを滴下した。室温で1時間攪拌した後、この溶液をテトラヒドロフラン25mlに懸濁した塩化第二クロム0.79gに滴下した。滴下後、20時間加熱還流した。沈澱を分別した後、溶媒を留去し、黒色のクロム錯体を得た。

(2)固体触媒成分の調製およびエチレンの三量化

実施例1(1)において、クロム化合物として無水塩化第二クロムのかわりにクロム原子に関して等モル量の上記(1)のクロム錯体を用いる以外は、全て実施例1(1)と同様に調製を行い、固体成分を得た。この固体

成分を用いて実施例2(1)に従い固体触媒成分を調製し、実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。ポリエチレンが多量に副生し、1-ヘキシンの活性が著しく低い結果となった。

【0038】比較例3

比較例2(2)において、イソブチルアルモキシンのかわりにトリエチルアルミニウムを用いる以外は、全て比較例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。ポリエチレンが多量に副生し、1-ヘキシンの純度が低い結果となった。

【0039】比較例4

実施例2(1)において、イソブチルアルモキシンのかわりにトリエチルアルミニウムを用いる以外は、全て実施例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。1-ヘキシンの活性が著しく低い結果となった。

【0040】比較例5

実施例2(2)において、1,2-ジメトキシエタンを用いない以外は、全て実施例2(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。1-ヘキシンの選択率が低い結果となった。

【0041】比較例6

実施例5において、テトラヒドロフランを用いない以外は、全て実施例5と同様に反応を行った。結果を表1に示す。1-ヘキシンの選択率が低い結果となった。

【0042】

【表1】

実施例番号	エチレン圧 (kg/cm^2)	水素圧 (kg/cm^2)	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	試料 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}/\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 重量比)	生成物分布 (重量%)			
					C4	C6		C8
						本体	1-4位置置	
1	30	3	100	350	0.4	95.6	98.0	2.6
2	30	3	100	400	0.4	95.5	98.0	2.8
3	30	3	100	420	0.4	95.5	98.0	3.1
4	30	3	100	440	0.2	96.0	98.0	3.2
5	30	3	100	460	0.2	96.0	98.0	3.4
6	30	3	100	420	0.3	95.7	98.0	3.6
7	30	3	100	350	0.4	95.4	98.0	3.9
8	30	3	100	380	0.3	95.7	98.0	3.4
9	30	3	100	410	0.4	96.4	98.0	2.8
10	30	3	100	430	0.3	96.4	98.0	2.9
11	30	3	100	460	0.3	96.9	98.0	2.5
12	30	3	100	450	0.2	97.1	98.0	2.4
13	30	3	100	430	0.3	97.1	98.0	2.3
14	30	3	100	450	0.3	95.7	98.0	2.7
15	15	0	100	260	0.3	96.3	98.5	3.0
16	15	0	120	280	0.2	97.9	99.5	1.7
17	7	0	100	160	0.3	97.5	98.5	2.0
18	7	0	120	220	0.2	98.0	98.5	1.5
19	7	0	120	180	0.2	97.5	98.5	2.0
比較例1	30	3	100	180	6.7	38.9	64.0	4.5
比較例2	30	3	100	60	5.5	64.7	92.5	2.9
比較例3	30	3	100	360	8.5	50.4	91.0	5.6
比較例4	30	3	100	35	8.4	98.2	98.0	3.0
比較例5	30	3	100	460	2.8	58.7	98.0	6.1
比較例6	30	3	100	460	2.7	54.4	98.0	6.6

【0043】

【発明の効果】本発明を実施することにより、エチレンを三量化させて純度の高い1-ヘキセンを選択的かつ効

率的に製造することができ、工業的に極めて価値がある。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 雅一
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内